譯文及資料

天然ゴム及び種々の人造ゴムの 化學構造に就いて

J. P. Wibaut

J. R. J., 1936, **92**, 609

鈴木 常三郎 譯

第1章 天然ゴム

天然ゴムの主成分である炭化水素の化學的構造を研究する爲には、この炭化水素をラテックス或は天然ゴム試料から純粹なる状態で分離する必要がある。

これをなす爲に Harries¹⁾ は原料ゴムをベンゾールに溶解し、この溶液をアルコールに注加し、此所に出來た沈澱を樹脂狀の不純物を除去する爲にアセトンで抽出した。斯くして得られた物の分析結果は C_5H_8 としての計算値とは正確に一致しない。Harries の言に依れば如何なる場合でも純粹にした試料中には窒素の存在を示さなかつた。然し乍ら窒素を含有しないゴム試料を作る事は簡單に出来る事ではない様である。Oliver²⁾ は Harries の方法では窒素を含有しない試料を得る事は出来なかつた。然し乍ら Pummerer³⁾ 及び彼の共同研究者達はゴムから純粹な炭化水素の製造方法に就いて詳細に研究した。

ゴム炭化水素は原料ゴムのベンゾール溶液をアルコール中に注加すると分別し沈澱する。そしてその中の不純物は分別溶解或はエーテル抽出により除去され、それによりゴム炭化水素はゾルとなつて溶液中に移行し、不純物は殘留する。この方法で得られたる試料は窒素の含有量 0.1% 以下にして、その炭素及び水素の割合は分析誤差の範圍内にて C_5H_8 としての計算値と一致する。その後 O. de Vries 及び N. Beumée Nieuwland⁴⁾ は 1 方法を考案した。それによりて得られたる試料は窒素の含有量 0.5% 以下である。彼等は蛋白質を分解する爲に稀薄苛性曹達溶液を以て新鮮なラテックスを處理した。

Pummerer³⁾ はこの方法でアンモニヤで保存してあるラテックスから純粹のゴム炭化水素を作つた。そしてこれをエーテルにて處理してエーテルに溶解するゴム炭化水素ゾルと溶解し難いゴム炭化水素ゲルとを得た。兩者共同組成即ち $(C_5H_8)_x$ でクロロフォルムに溶解する時に鹽化水素の同量と化合する。然し乍らその溶解度及び軟化點は相異し、これに因り炭化水素 $(C_5H_8)_x$ は多分子

の大きさの異なる多種類の分子より成る事が分る。

分子構造を一層深く研究する爲には第 1 に不飽和の程度を知る事が大切である。若し純粹にしたゴム炭化水素の二硫化炭素或はクロロフォルム溶液を氷醋酸或は四鹽化炭素中に於て鹽化沃素溶液を以て處理するならば、種々の方法で純粹にされた各試料に於ては實際的に C_5H_8 基に對する一つの二重結合 (double bond) として計算された理論的沃素價が分明する。

不飽和の特性は又鹽化水素或は臭化水素¹⁾の添加及びテトラニトロメタン⁷⁾を供ふ不定形加成物の生成に於ても明示されるが此等の反應は定量分析には不適當である。

觸媒による還元の結果も亦 C_5H_8 基毎に一つの二重結合の有る事に一致する。然し乍らその還元には多量の白金が必要であるし、反應も徐々だから C_5H_8 基の吸収する水素量を正確に定量する事は出来ない。還元反應は溶媒としてヘキサヒドロトルインを使用すると常溫で進行する。反應生成物を真空蒸溜すると 60 % の炭化水素が溜出する。この炭化水素は飽和の特性を有し、實驗組成は C_5H_{10} である。そして Rast の方法によりこの分子量は 714 である事が分つたからしてこの炭化水素の組成は $(C_5H_{10})_{10}$ ⁸⁾ である。然し乍らこの分子量測定に大なる價值があるかどうかは疑問である。

還元反應が 270° 、水素 100 atm の下で白金或はニッケルを觸媒として行はると時に $(C_5H_{10})_x$ なる組成の飽和せるハイドロカウチーク⁹⁾が得られる。この物は無色透明の塊で強靱なものであるが弾性はなく、ベンゾール、クロロフォルム及びエーテルに膠狀に溶解する。このハイドロカウチークは 1 mm の壓力の下で $300\sim 350^\circ$ に加熱すると分解する。その分解生成物は多種の炭化水素で、その中數種の高分子量の物は Staudinger⁹⁾によれば $C_{40}H_{80}$ 或ひは $C_{50}H_{100}$ に相當するとの事である。是等はより以上正確には同一のものと認められなかつた。然し乍ら此等の觀察はこのハイドロカウチークが非常に大なる分子量より成つてゐる事を指示してゐる。

殆ど一世期以前即ち 1838 年に A. Bouchardat¹⁰⁾は彈性ゴムの乾溜に於て種々の炭化水素が出来る事を發見し、それ等の中には非常に揮發性のものが一つあり他の物は比較的高沸點のものである。同時に同様な觀察が Hinley¹¹⁾に依つてなされた。Greville Williams¹²⁾はその最も揮發性の炭化水素が C_5H_8 である事を發見し、之をイソプレンと命名した。彼は又 $C_{10}H_{16}$ 式が一層高い沸點を有する分解生成物の一つに屬してゐる事を發見した。此の物質は後日 Wallach¹³⁾によりリモネン(デペンテン)と同一なる事が認められた。

G. Bouchardat¹⁴⁾は多量の新鮮なパラゴムを乾溜し、5 % のイソプレンと 40 % の不純リモネンと、それに加へて一層高沸點成分の同一實驗組成を有するものとを得た。リモネンは連續乾溜によりて出来、分解されてイソプレンとなる。今日迄彈性ゴムの乾溜は種々なる研究者によつて研究され、その結果は加熱方法によつて非常に異なる。Basset 及び Williams¹⁵⁾は少量のゴムを 600° に熱した鐵管中に挿入して敏速分解を行ひイソプレンの最高生産量即ち 17 % を得た。イソプレンに

附隨してリモネン及び他のテルペン類、高沸點液體が出来たが是等は同一の物とは認められなかつた。

Staudinger⁴⁾ は 300°, 0.1 mm の低氣壓に於て 3 %のイソプレン、9 %のディペンテンが出来る事を發見した。この結果は若しイソプレンが長炭素鎖 (long carbon chain) 中に於ける或炭素結合手の破壊によつて出来るものと假定されるならば説明せらるる。

これ等の研究からして次の結論が下された。即ちゴム、炭化水素分子はイソプレン分子 C_5H_8 、或ひは

の縮合生成物として考へ得られる。

若し n 個の C_5H_8 基がゴム炭化水素分子に於て閉鎖 (closed chain) を形成する如く結合さるゝならば組成 $(C_5H_8)_n$ なる分子は n 個の二重結合を含有する。然し乍ら若し n 個の C_5H_8 基が開原子鎖 (open atomic chain) を形成する如く結合さるゝならば $(C_5H_8)_n$ 分子は $n+1$ 個の二重結合を有すべきである。沃素價の定量に於て (此の場合二重結合の最も正確な定量方法) $1+n$ の沃素當量價を C_5H_8 の當量として採用しなければならぬ。然し乍ら n の値は 30 以上で閉鎖或は開原子鎖を有する分子の沃素價の計算に於ける誤差は實驗より見ると既に分析誤差の範圍内である。

ゴム分子の構造に關するより深い洞察が Harries¹⁵⁾ 及び彼の協同研究者等の研究即ちオゾンとの反應及びそのオゾン化物の分解によつて達せられた。彼等はクロロフォルムに溶解してゐるゴムに約 6 % のオゾンを含む酸素の作用によつてオゾン化物 $(C_5H_8O_3)_x$ を得た。この物は水の作用によつて分解してレビュリン酸アルデヒド $CH_3CO \cdot CH_2CH_2 \cdot CHO$ 及びオゾン化物の 60 % に相當するレビュリン酸 $CH_3CO \cdot CH_2CH_2 \cdot COOH$ となる。300 g の純粹にした彈性ゴムをオゾン化し、そして其オゾン化物を分解しても他に何等の物質も發見されなかつた。Pummerer¹⁶⁾ はその後再びそのオゾン化物の分解に就き研究した。彼は種々の方法で純粹にされた所の彈性ゴムを研究した。オゾン化物の分解は窒素ガス中で水蒸氣により觸媒的に或はアルミニウムアマルガムによる還元によつて行はれた。その結果はゴムの炭素骨格(carbon skeleton) の約 90 % がレビュリン酸誘導體の形で得られ、それに加へて醋酸、琥珀酸及びアセトアルデヒドが發見された。是等後者は多分第二次的分解生成物であり、かゝる物は構造決定には重要でない。

Harries 及び Pummerer の研究から次の如き圖がゴム分子中に存在する事が結論される。即ち

故に酸化により炭素鎖は二重結合の處で破壊され、それによりてレビュリン酸或はレビュリン酸アルデヒドが形成されるのである。

若し弾性ゴムに與ふべきイソプレン分子の結合が Thiele の法則に従つて進行するならばそれは共軛根の二重結合への添加 (1.4 添加) に對して有効であり次の反應式 (I) が成立する。即ち

この反應式によれば開鎖が假定される時に終りの位置に於ける酸化によつて形成される所の物質に附隨して唯レビュリン酸誘導體が酸化分解によつて形成される様である。然し乍ら若しイソプレン分子の結合が反應式 II に従つて進行するならば、式中 1.4 添加も亦假定される。即ち

そこで、この構造を有する分子の酸化分解に就いてはレビュリン酸或はレビュリン酸アルデヒドは出来ないが、琥珀酸及び 2.6 ヘクサンディオン (アセトニルアセトン) $\text{CH}_3\text{COCH}_2\cdot\text{CH}_2\cdot\text{COCH}_3$ は出来る。

構造式も亦是等から組立てられ得る。分解に於てはレビュリン酸のみならず琥珀酸及びアセトニルアセトンも亦出来る。

Pummerer¹⁶⁾ が専ら 90 % の製出高を有するレビュリン酸誘導體を發見した事實からして、多分反應式 I はゴム炭化水素分子の構造を表すであらう。

然し乍ら酸化分解はゴム分子が環狀より出来てゐるか或は多數のイソプレン基より成る開鎖狀より出来てゐるかどうかの問題に關して吾人に非常に少ししか教ふる所がない。第 1 の場合としてレビュリン酸誘導體は單に酸化の結果であるし、第 2 の場合として分子の中央に於ける基から終りに於て基中に於ける二重結合の異なる配列があるべきである。

それ故に異なる酸化生成物は例へばアセトン、フォルムアルデヒド、アセトアルデヒド、メチルグリオキザル或はそれ等に相當する酸の如くに終りの基から出来るべきである。

後の場合に於ける是等の生成物は分解生成物の混合物中に極く少量存在してゐる故に開鎖狀か或は閉鎖狀かとの間の決定は使用する隔離方法の正確度によつて定まる。反對の結果は殆ど重要でない。Pummerer¹⁷⁾ の豫備通信によれば少量のメチルグリオキザルは事實形成される。それ故にこの事實は開鎖狀の存在を示す。

Harries¹⁾ は次の如き方法でゴム分子の構造上に光明を投げる事を試みた。弾性ゴムの鹽化水素附加 $(\text{C}_5\text{H}_9\text{Cl})_x$ 、これは既に C. O. Weber¹⁸⁾ により發見されたものであるが、これをピリジン

或はピペリジンと共に加熱した。これによりて鹽化水素は分離して、無定形生成物が出来る。この物は物理的性質に於て始めの彈性ゴムに非常に似た性質を示す。そして鹽素の 1000 分の幾つかが同じ組成即ち $(C_5H_8)_x$ である。

Harries¹⁾ は此の物質をイソカウチュークと呼んだ。オゾンとの酸化分解にて彼はレビュリン酸アルデヒド及びレビュリン酸及び多量の同一なりと認め得ざる反應生成物の外にデケトン $C_7H_{12}O_2$, $CH_3CO \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot COCH_3$, ヘプタンジオン-2,6, トリケトン $C_{11}H_{18}O_3$, ペンタノン-3, 1,5-ジカルボキシル (デヒドロヘリドン酸), $HOOC \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot COOH$ 及び蟻酸を得た。これによつてイソカウチュークの二重結合がゴム炭化水素に於ける二重結合と異なる位置に在る事が判る。是等の實驗は又ゴム分子が開鎖状か或は閉鎖状かを有して居るか居ないかの質疑に對して何等回答を與へず居るからして Oliver²⁾ が注意して居る様に開鎖、閉鎖の兩者に對して種々の構造式で表はす事が出来、これにより若し其分子が充分大ならば上述の如き生成物が現出し得る事となる。

Staudinger¹⁹⁾ は臭化水素附加物 C_5H_9Br を作つた。これを彼はベンゼンに溶解して熱の影響の下に粉末亞鉛と處理して無定形の白い塊を得た。これは彈性はないが、實際上組成 $(C_5H_8)_x$ を有してゐる。此の物質はモノサイクロカウチュークと呼び唯一つの二重結合を C_5H_8 基毎に有して居ると推測されてゐる。Staudinger はサイクロヘキセン環の形成と同時に臭化水素の分離が起ると假定してゐる。構造式がこれによつて與へられ、この構造式は開鎖から出發した事によつて達せられてゐる。

然し乍ら Staudinger はモノサイクロカウチュークが實際上 6 個の環形を有する事を證明する事は出来なかつた。ポリサイクロカウチューク製造の彼の研究により $(C_5H_9Cl)_x$ から得た所の物は 4 個の C_5H_8 基毎に約 1 個の二重結合を有する事が推測されてゐるが、ゴム分子の構造に關しては何等結論されてゐない。前述の如くゴム炭化水素は非常に大なる分子よりなる事は暗々裡に假定された。現在に至る迄の分子量測定により分子の大きさの測定は不可能なる事が證明された。Harries¹⁾ はゴム炭化水素のオゾン化物の分子量をベンゼン中に於ける氷點降下により測定した。そしてゴム分子は $C_{25}H_{40}$ なる式によりて表されねばならぬと結論した。Harries 自身がイソカウチュークの分解生成物から推論する事が出来ると信じた通りこれは 20 個の炭素原子の環である。

既述せる如く此の推論は實驗により支持されてゐない。尙又 Olivier²⁾ は上記のオゾン化物は同族生成物ではない事を示した。それ故に其等は分子量測定に對しては適當でない。

ゴム炭化水素の分子量測定に對する種々なる試みが行はれた。ゴム炭化水素のベンゾール溶液は氷點降下を示さない。Pummerer²⁰⁾ 及び彼の協同研究者は Rast 氏の方法に従つて樟腦 (融點 178°) 中に於て純粹なるゴム炭化水素の氷點降下を測定した。そしてゴム炭化水素の分子量 1,100~1,600 のゲル及びゾルの調製品を發見した。薄荷腦 (融點 45°) 中に於ける測定に於ては分子量 1,400~

2,000 であり、是等の數値は炭化水素中に於ける 15~30 のイソプレン基に相當する。

樟腦と共に加熱された所の彈性ゴムは純粹にしたる後ベンゾールと溶解した時に著しい氷點降下を示さない。Staudinger は Pummerer²¹⁾ の觀察を確かめたけれども彼は尙ゴム分子は 178° で分解するものと想像される反對意見を有してゐる。後になつて Pummerer 自身自分の結論の正確なるや否やに就いて疑問を抱いてゐる。

ゴム炭化水素が比較的小さな分子量の炭化水素根より成つてゐる事に依る Pummerer²⁰⁾ の最初の着想はこの彈性ゴム分子が大きい集合體 (micelles) に對する補助的原子價によつて結合されてゐるけれども Staudinger²²⁾ 及び彼の協同研究者等によつて注意深く試験された所のゴム炭化水素の、水素添加生成物の性質と一致させる事は困難である。彼等は 3,000~5,000 の分子量を發見した。此等の物質の中のあるものは膠質性を有してゐる。Staudinger は分子の破壊が又觸媒水素添加中起る事を信じてゐるからゴム炭化水素自身尙より大なる分子より出來てゐるであらう。若しゴム炭化水素が小分子より出來て居るならば、その小分子はミセルに與へるべき補助原子價によつて結合される。これは水素附加にそれを期待するであらう。それによつて二重結合は飽和され、それ故に補助結合は弱められもう膠質性を示さない所の物質が出来る。

Staudinger は主として粘度測定から水素化合の鎖の長さ及びゴム炭化水素の分解生成物に就いて結論を下した。然し乍らこの方法の理論的基礎は非常に不確實であるからして、この結果に對する價値は殆どない。

Meyer, Mark,²³⁾ Kroeplin 及び Breunschagen²⁴⁾ 等はゴムのベンゾール溶液の滲透壓の測定をした。是等の研究者は同等の大きさ即ち 180,000~230,000 の分子量を發見した。大ミセルはベンゼン中に存在してゐると想像されてゐて、それは溶媒の重要な量を封じ込んでゐる

上述の結果からして彈性ゴム溶液中に於ける粒子の大きさに就いて確實性を以て述べ得る事の如何に少くあるかが覗はれる。此の場合に於ては他の所謂高分子量物質即ち澱粉、セルローズ、及びその誘導體の如きものの研究に於て遭遇すると同性質の困難がある。Staudinger²⁵⁾ は彈性ゴムが多くの “polymer homologous” ポリプレン類の混合物より成るとの意見を詳細に辯護した。此等非常に大なる鎖狀分子は其等の鎖の長さによつて區別される。然し乍ら此の着想に對する證明には適確なるものはない。それにも拘らず、天然の彈性ゴムの分子は長鎖狀より成る事は確實である。然し乍ら天然の彈性ゴムが Staudinger の云ふ所の異なる長さの非常に大なる分子の混合物より成つてゐるか或は Meyer 及び Mark²³⁾ の説の如く大分子の結合によつて形成されたるミセルより成つてゐるかどうかは尙決定してゐない。Meyer 及び Mark の着想は私には吾人の知識としては最善なるものと思はれる。

最後に Smith²⁶⁾ 及び彼の協同研究者等による非常に興味のある研究を述べねばならぬ。彼等はトリプシンの作用によつて種々の根源からのラテックスの試料から蛋白質を定量的に除去した。斯

様にして造られたゾルカウチュークのエーテル溶液から彼等は -65°C で非常に遅い蒸發後結晶を得た。その結晶の融點はその初めの生成物に依て 9.5° から 11° に變化した。Norman Bekkedahl²⁷⁾ は 1935 年に此の方面の研究實驗を遂行した。彼はその結晶は -35° 及び -15°C の間に於て初めそして數時間に完結される様に見えると述べてゐる。

結晶せる彈性ゴムの尙進んだ試験は非常な興味を以て期待する事が出来る。結局次の如く述べ得べし。

1. 彈性ゴム分子は次式の如くイソプレンの規則正しき系列より成つてゐる。即ち

2. 彈性ゴム分子は多數のイソプレン基の閉鎖としてか開鎖としてか考へられねばならないが、何れとも決つてゐない。開鎖の假説と相容れざる事實は知られてゐない。

彈性ゴム溶液中に存在する粒子の大きさに就いては確實性を有する數値を與へる事は出来ないが分子が大きいと云ふ事は確かである。

ガッタパーチャーの炭化水素

ガッタパーチャーの主成分は彈性ゴムの主成分と類似の炭化水素である。この炭化水素は類似な方法で純粹にする事が出来、組成 $(\text{C}_5\text{H}_8)_x$ なる微結晶物質である。これは鹽化水素或は鹽化臭素と作用して附加生成物 $(\text{C}_5\text{H}_9\text{Cl})_x$ 或は $(\text{C}_5\text{H}_9\text{Br})_x$ を與へる。ピリデンと加熱すると鹽化水素が分れて出る。それによりてイソガッタパーチャーが形成される (Harries)。

ガッタパーチャーを乾溜するとイソプレン及び高沸點炭化水素が出来る。Harries¹⁾ はガッタパーチャーのオゾン化物を分解してレビュリン酸アルデヒド及びレビュリン酸を得た。

ガッタパーチャーのオゾン化物からはレビュリン酸誘導體のみならず又ジアセチルプロパン及び蟻酸が得られる。

かくしてガッタパーチャーからは彈性ゴムからと同様な分解生成物が出来る。然し乍らガッタパーチャーの分解は今日迄彈性ゴム程注意深く研究されてゐない。それ故にガッタパーチャー分子に於ても彈性ゴム分子と同様にイソプレンの同じ系列が假定され得る。

Meyer 及び Mark⁴¹⁾ は普通線々圖から推論してシス型に於ける炭素鎖は彈性ゴム中に存在し、そしてトランス型に於ける炭素鎖がガッタパーチャー分子中に存在すると推論した。

Staudinger²⁴⁾ は彈性ゴム及びガッタパーチャーを立體異性體であると考へてゐる。その譯は 270° 及び 100 atm に於て接觸式水素附加によつて兩物質から同じ物質が出来るからである。その液狀反應生成物間の同一なる事はそれ等の密度及び屈折が實際的に相當する數値から推論する事が

出来る。弾性ゴムの還元生成物に對して得られたる數値は異なる試料に對して寧ろ廣範圍で變化する。それ故に是等の實驗は還元中に出來た物質の周一なる事の嚴格なる證明としては役立たない。パラタの炭化水素は X 線分析からの結果の如くガッタパーチャーの炭化水素と同一である。

第 2 章 種々の人造ゴム

ブタジエン $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}=\text{CH}_2$, イソプレンの 2-メチルブタジエン $\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)-\text{CH}=\text{CH}_2$ 及びジメチルブタジエン $\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)-\text{C}(\text{CH}_3)=\text{CH}_2$ 等は縮合反應 (condensation reaction) を行ふ。かくして高分子量の炭化水素が形成される。異なる圖式で是等の反應を表せば、例へばブタジエンに對しては 1.4 附加即ち

或は 1.2 附加即ち

1.4 附加或は 1.2 附加が起るかどうかに就いて 2-メチルからも 2,3-ジメチルブタジエンからも種々の構造の生成物が形成されるだらう。既述せる如くイソプレン (2-メチルブタジエン) の場合に於ては 1,4 附加が又二つの方法で生じ得る。炭素二重結合に關する基のシス 或はトランス配置の結果として立體異性體がブタジエン及びメチルブタジエンの 1,4 附加にて出来る。それ故に構造理論の規則によれば多數の異性縮合生成物が一つの炭化水素から出来る。この數は環狀分子の可能性が考慮されても尙大くなる。

尙又縮合生成物が出来ると云ふ事が善く考へられる。それは同じ大きさの分子より出来てゐないが異なる分子量を有する分子の混合物である。それであるから鎖の長さは異なる。

それ故に縮合に於て異なる性質を有する生成物が出来る事は縮合反應が起る下に於ける状態に依れば明かである。ずつと以前に我々は天然弾性ゴムの構造に就いて研究し、これはイソプレンの高分子縮合生成物の形成なるとの觀察がなされた。

G. Boucharlat⁽¹⁴⁾ はイソプレンに鹽酸を長く作用させて一生成物を得た。この物は少量の化合鹽素は別として弾性ゴムの組成を持つてゐた。そしてその弾性と二硫化炭素に對する溶解性に於て弾性ゴムと相似たる性質を示した。Wallach⁽²⁸⁾ は 1887 年にイソプレンに熱線放射を與へて縮合生成

物を得た。Tilden²⁹⁾ は 1892 年に長い間保存された處のイソプレン中に出來た固體塊に就いて述べた。その塊狀物質は彈性ゴムに非常に似てゐた。此の縮合は Pickles³⁰⁾ に依り一層詳細に述べられてゐて、彼は臭素及びニトロソ化合物との附加生成物が縮合生成物より得る事が出來たと示した。是等の物質は天然ゴムから得られるものと同様な事を示した。1918 年に Aschan³¹⁾ はイソプレンの自然縮合により出來た同様な生成物に就いて述べてゐる。1901 年に Kondakow³²⁾ はデメチルブタジエンは縮合して固體の不溶解物となり、ベンゼン中で膨潤する事を既に觀察した。

上述の研究に於ては縮合生成物の形成に影響を與へる状態は正確に知られてゐなかつた(Harris¹⁾ 参照)。1903 年頃にブタジエン炭化水素の縮合生成物の更に詳細なる調査研究が始められた。其等研究の一部は特許書類にのみ述べられてゐる。此所にては我々に此等生成物の構造に就いて知られ居る處の事柄に就いてのみ議論せん。

Harries¹⁾ は數週間密閉器中にて約 100° 迄にてイソプレンを加熱する事 (Elberfelder Farbenfabriken 法) に依り得られたる合成ゴムの試料の酸化生成物を試験した。レビュリン酸アルデヒドとレビュリン酸とはこれにより同一なるものと看做された。同一の分解生成物が又約 100° 迄に氷醋酸とイソプレンを加熱する事により得られたる合成ゴムからも形成される。そして常溫に於てイソプレンの縮合により得られたる物からも形成される。是から是等種々の合成ゴム分子中の團は次の如く即ち

前述によればこの團も又天然彈性ゴム中に存在してゐる。この實驗は定量的記録が不足してゐるから、是等物質の分子中には尙他の基が存在してゐるかどうか示してゐない。尙又其等は炭素鎖の長さに就いても何等指示してゐない。Steimmig³³⁾ は Harries 法に依て作られた人造ゴムの試料につき研究した。Ba. A. S. F. の方法によつて作られたもの即ちイソプレンを炭酸ガス中でナトリウムと加熱するか或は過酸化物の存在で加熱せしものに就いても同様に研究した。彼はオゾン化物の分解に依りレビュリン酸及びレビュリン酸アルデヒドに附加するに琥珀酸及びアセトニルアセトンも亦得た。是等種々なる合成ゴムに於ては 1-5 デメチルサイクロオクタジエンの異量體が存在するのみならず又 1-6 デメチルサイクロオクタジエンの異量體が今日はより興味が少くなつた。その譯は 8 個のリングがもう興味を以て見られないからである。是等の分解生成物は又開鎖を有する分子からも形成され得る。それ故に合成生成物は天然ゴム同様な構造を正確に有してゐない様であるし、或は是等の生成物は異性炭化水素の混合物より成つてゐる様である。

Harries¹⁾ の言に依れば全く異なる性質を有する生成物がイソプレンをナトリウムと密閉器中で數日間 60° で加熱する事により得られた。其オゾン化物の分解に於て彼は非常に少量のレビュリン酸アルデヒドと更に未知の物質しか得られなかつた。同一状態の下で縮合生成物が又デメチルブ

タジエンから形成されてゐる。然し乍らオゾン化物の破壊生成物に就いては更に試験されなかつた。

Pummerer³⁴⁾ も亦縮合剤としてナトリウムを使用しブタジエンから得られた縮合物を研究した。そして分解生成物中に反応式(III)によつて豫期さるべき所の僅か10%の琥珀酸を發見した。

他の一方に於てより良く知られてゐる物はデメチルブタジエンを密閉器中で 100° 迄加熱する事によつて出来る所の縮合生成物である 2,3-デメチルブタジエンゴムである。其オゾン化物の分解生成物と同一視出来るものはアセトニールアセトンのみであり、最も良好の場合に於て約 80 %でこの量は次式から計算される。即ち

この式は次式から形成されたと考へられ得、即ち

以上からしてイソプレンを加熱或は常溫にて長時日放置する事によりて得らるゝ縮合生成物は天然彈性ゴムと同様な構造を有する事が推論せらる。然し乍ら是等縮合生成物は物理的性質に於ては異なるからして天然彈性ゴムと同一視さるべきものは一物もない。

尙イソプレンからナトリウムによつて得られたる縮合生成物の構造に就いては殆ど知られてゐない。Ziegler 及び Kleiner³⁵⁾ のフェニルイソプロピル加里に依るブタジエンの重合に關する研究に就いて最初述べられたる縮合生成物の場合に於て、ナトリウムの作用の次の畫の如き叙述がなされる。ナトリウム原子は多分二重結合を有する炭素原子の中間に結合してゐるだらう。夫によりて第2の炭素原子の1價の結合手はイソプレンの第2の分子の結合手に對して有効に作られる。

彈性ゴムに似た縮合生成物は疑ひなく多數のイソプレン或はブタジエン分子より出来てゐる。是等の縮合物の進歩に對してより深く觀察するには上述の炭化水素の2分子の結合により形成さるゝ生成物を知る事が大切である。

Wagner Jaurégg³⁶⁾ はイソプレンを常溫で3モルの氷醋酸及び少量の硫酸とで處理した。その反應生成物から彼は彈性ゴムに似た縮合生成物の少量の他環狀テルペンアルコールのエステルと共にガラニールの醋酸鹽を他のテルピネオール中から分離した。

醋酸ガラニールの形成は二つのイソプレン基の添加によつて説明せられる。即ち次の如し。

この1,4附加は天然弾性ゴムに於けるイソプレン基の結合方法に依る。Midgley³⁷⁾ はイソプレンを金屬加里及び臭化エチルのエーテル溶液と處理して4-メチルオクテン-4 が形成された。即ち

これは出來たノネンをオゾン化する事により證明された。此の場合に於けるエチル基は又イソプレン分子の1,4の場所に附加される。デメチルブタジエンは又 Midgley に依りアルコールと加里とを以て處理する事により縮合された。デメチルブタジエン弾性ゴムであると考へらるゝ所の縮合生成物に加ふるにテトラメチルオクタジエンが形成された。即ち

斯くの如く此の物質はデメチルブタジエンの2分子の1,4附加及び兩端に於ける炭素原子へ水素の附加により形成される。此の實驗に於てデメチルブタジエン弾性ゴムが又形成されるからして多分縮合生成物は連續1,4附加により形成されるだらう。

イソプレン或はブタジエンの少數の分子を注意深い調節の下に於て形成される縮合生成物の更に進んだ研究は疑ひなく興味ある結果を與へるだらう。

第3章 2-クロロブタジエン-1,3の縮合

生成物即ちクロロブレン ($\text{CH}_2 = \text{C} \cdot \text{Cl} \cdot \text{CH} = \text{CH}_2$)

1931年には Carothers³⁸⁾ 及び彼の共同研究者達はヴィニルアセチレンの水溶液に鹽酸を作用させて2-クロールブタジエン即ちクロロブレンを得た。クロロブレンはエーテルの様な臭氣を有する無色の液體で59.4°で沸騰する。

(IX)

この反應は2段に起る。4-クロールブタデエン-1,2 は 1,4 附加に依り形成される。そしてこれは殊に觸媒として鹽化銅の存在にて急速に 2-クロールブタデエン-1,3 を與へる爲に再配例を行ふ。4-クロールブタデエン-1,2 の構造はそれから形成される所の酸化生成物即ちフォルムアルデヒド及び一鹽化醋酸によつて示される。同分異性の 2-クロールブタデエン-1,3 及びクロロプレンの構造は無水マレイン酸の作用から示され、この物に於て附加生成物が形成される。これは硝酸で酸化するとテトラカーボキシル酸ブタンになる。即ち

クロロプレンの構造はイソプレンの構造と非常によく似てゐる。その中に於て鹽素原子は第2の炭素原子上で置換される所のブタデエンもある。然るにイソprenはこの炭素原子上に CH_3 基を有してゐる。

クロロprenはイソprenより一層容易に高分子量の縮合生成物が出来る。その情況により4個の異つた型の縮合生成物が形成される。常溫に於て無色透明の彈性塊が數日後に形成される。これは加硫ゴムに似てゐる。これは Carothers³⁹⁾ により μ 異量體として指示された。この自然縮合は2段に起る。最初に α 異量體が形成される。これは可塑性はあるが彈性がない。そしてこれは徐々に μ 異量體に變化する。 α 異量體形成の行程は觸媒及び反觸媒に對して非常に鋭敏である。この轉換は鎖狀反應の特性を有してゐる。 μ 異量體の形成は少量の酸素或は過酸化物によつて非常に促進される。然るに他の一方非酸化劑例へばポリハイドリックフェノール類及びメルカプタン等はその經過を遅らせる。イソprenの縮合も亦過酸化物によつて促進される。

μ 異量體は組成 $(\text{C}_4\text{H}_5\text{Cl})_x$ を有し、このものはクロロprenの異量體に相當する。この物質は殆ど不溶であるから分子量は定量する事が出来なかつた。鹽素原子は非常に固く結合されてゐるから酒精加里或はピリデンと共に加熱すると痕跡の鹽素しか除去されなかつた。これは鹽素原子が二重結合手を有する炭素原子に結合してゐる事を示してなる。硝酸で酸化すると琥珀酸が得られる。然れ重乍ら出来る數量は不足してゐる。これは式 XI に一致してゐる。即ち

然し次式 XII とも亦一致してゐる。即ち

或は次式 XIII とも一致してゐる。即ち

式 XI は天然弾性ゴムの構造に相當してゐるが只鹽素原子が CH_3 基の位置を占めてゐる事のみが異つてゐる。

緊張状態に於けるクロロプレンの μ 異量體の X 線分析に於て纖維圖 (fibre diagram) は天然弾性ゴムの X 線圖によく似てゐる事が分る。これは Katz³⁹⁾ により發見された。それ故に多分 μ 異量體は XI に依る規則的な構造を有すると假定されてゐる。

イソブレン或は他のブタジエンの縮合により得られたる他の種々なる人造弾性ゴムの中デメチルブタジエンの縮合生成物のみが伸張せる状態に於て纖維圖を示す。

Carothers³⁸⁾ は α 異量體の μ 異量體への轉移と弾性ゴムの加硫とを比較してゐる。上述の長い炭素鎖は此處彼處と互に原子結合手に依つて連繫されてゐると想像されてゐる。これによりて二重結合手は消失するであらう。

クロロプレンの μ 異量體の構造の嚴格なる證明に就いては尙多くの實驗記録が必要であるが多くは尙この問題の現在の概念に於ては假説である。

β 異量體は縮合が 60° で起る時に又クロロブレンから形成される事が出来る。此の生成物はテルペンの臭を有する液體である。 ω 異量體は又粒狀構造を有し、可塑性なく、そして膨潤もしないといふ事が知られてゐる。例へばクロロブレンを紫外線に照射させると出来る。それは不定形物質の X 線線圖を有す。最後に尙バラタに似た所の今一つの異量體が知られてゐるが、この物に關しては殆どまだ知られてゐない。

オレイン酸曹達の稀薄溶液中でクロロプレンの乳濁液を作る事により人造ラテックスが出来る。この薄層から水分を蒸發乾涸すると μ 異量體の性質を有する所の弾性ある膜が残る。この行程は μ 異量體と天然弾性ゴムとの間の良く似てゐる事を示す。

Carothers⁴⁰⁾ はブロモプレン $\text{CH}_2=\text{CBr}-\text{CH}=\text{CH}_2$ から μ 異量體を得た。これは又伸張状態に於て纖維圖を與へる。

縮合生成物はクロロプレンの同族體 $\text{R}\cdot\text{CH}=\underset{\text{Cl}}{\text{C}}-\text{CH}=\text{CH}_2$ なる式のアルキルクロロプレン類からも作られた。是等の物質はクロロプレンより一層徐々に縮合して、縮合生成物はクロロプレンの μ 異量體より天然彈性ゴムに類似してゐない。

私はこの文獻の研究に於ける A. J. P. van Gastel 嬢の共同研究に對して同嬢に感謝の意を示したい。

文 獻

- 1) Harries: "Untersuchungen über die Natürlichen u. Künstlichen Kautschukarten" (1919).
- 2) Oliver: *Rec. Trav. Chim.*, 1921, **40**, 664~674.
- 3) Pummerer: *Ber.*, **60**, 2148; *Ber.*, **61**, 1583.
- 4) O. de Vries and N. Beumée Nieuwland: *Arch. R.*, 1925, **9**, 721.
- 5) Kemp: *I. E. C.*, 1927, **19**, 531.
- 6) Pummerer: *Ber.*, 1931, **64**, 825; *Ber.*, 1934, **67**, 391.
- 7) Pummerer: *Ber.*, **60**, 2152.
- 8) Pummerer, *Ber.*, **55**, 3460; *Annalen*, **438**, 294.
- 9) Staudinger: *Helv.*, 1922, **5**, 785.
- 10) A. Bouchardat: *Annalen*, 1838, **27**, 30.
- 11) Hinley: *Annalen*, 1838, **27**, 40.
- 12) Greville Williams: *Jahresber.*, 1860, 495.
- 13) Wallach: *Annalen*, 1885, **227**, 292.
- 14) G. Bouchardat: *Bull. Soc. Chim.*, 1875, **24**, 108.
- 15) Basset and Williams: *J. C. S.*, 1932, 2324.
- 16) Pummerer: *Ber.*, 1931, **64**, 804~809.
- 17) Pummerer: *Ang. Chem.*, 1934, **47**, 111.
- 18) C. O. Weber: *Ber.*, 1900, **33**, 779.
- 19) Staudinger and Widmer: *Helv.*, 1926, **9**, 529.
- 20) Pummerer: *Ber.*, 1927, **60**, 2167.
- 21) Staudinger: *Ber.*, 1928, **61**, 2575.
- 22) Staudinger: *Helv.*, 1930, **13**, 1324, 1334, 1355; *Helv.*, 1932, **15**, 221.
- 23) Meyer and Mark: *Ber.*, **61**, 1930.
- 24) Kroeplein and Breunschagen: *Ber.*, **61**, 2441.
- 25) See, for example, Staudinger: "Org. Chemie und Kolloidchemie Sonderheft der Koll.," Heft 1, S. 19.
- 26) Smith, Proffer, Saylor and Wing: *J. Res. N. B. O. S.*, 1933, **10**, 479.
- 27) Bekkedahl: *J. Res. N. B. O. S.*, 1935, **13**, 417.
- 28) Wallach: *Annalen*, 1887, **238**, 88.
- 29) Tilden (cf. Pickles): *J. C. S.*, 1910, **97**, 1085.
- 30) Pickles: *J. C. S.*, 1910, **97**, 1085.
- 31) Aschan: *Ber.*, **51**, 1307.

- 32) Kondakow: *J. prakt. Chem.*, 1901, N. F. 64, 109.
- 33) Steimmig: *Ber.*, 1914, **47**, 350.
- 34) Pummerer: *Ang. Chem.*, 1934, **47**, 210.
- 35) Ziegler and Kleiner: *Annalen*, 1929, **473**, 57.
- 36) Wagner Jauregg: *Annalen*, 1933, **496**, 64.
- 37) Midgley: *J. A. C. S.*, 1929, **51**, 1294.
- 38) Carothers: *J. A. C. S.*, 1931, **53**, 4203; 1932, **54**, 4086.
- 39) Katz: *Naturwissenschaften*, 1925, **13**, 441; J. R. Katz: "Die Röntgenspektrographie als Untersuchungsmethode," (1934).
- 40) Carothers: *J. A. C. S.*, 1933, **55**, 789.
- 41) Meyer and Mark: "Der Aufbau der Hochpolymere Organischen Naturstoffe" (1930).

會

告

商工省發明獎勵費交附申請に關する件

商工省に於ては發明獎勵費交附規則に従つて毎年獎勵費を交附してゐる。其の申請は商工大臣宛にするもので本年度の受附期限は 5 月中であるが様式其他詳細は各府縣又は特許局に照會され度く、尙特許局長官より昭和 12 年 3 月 31 日附本協會々長宛の文書(12 特調獎第 207 號)は次の如し。

昭和 12 年度發明獎勵費交附に關する件

優秀なる發明を誘掖獎勵する爲從來發明獎勵費を交付し來候處昭和 12 年度に於ても豫算の範圍内に於て發明の研究費、見本製作費又は試験費の補助可相成等に付貴會關係者に此の旨可然周知方御取計相煩度此段得貴意候也

追而上申請は別紙様式に準じて調製し地方長官を経由の上 5 月末日迄に差出す様致度此段申添候。